

COPYRIGHT: 1996, JPO & Japio
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

08188634

July 23, 1996

PRODUCTION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE

INVENTOR: EBERHARDT PETER; KRECH RUEDIGER; ROTERMUND UDO; TECHRITZ KLAUS

APPL-NO: 07263309

FILED-DATE: October 11, 1995

PRIORITY: October 20, 1994 - 94 4437586, Germany (DE)

ASSIGNEE-AT-ISSUE: BASF SCHWARZHEIDE GMBH

PUB-TYPE: July 23, 1996 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: C 08G018#8

IPC-ADDL-CL: C 08G018#8, B 29B007#88, B 29B011#10, C 08J003#20

ENGLISH-ABST:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a thermoplastic polyurethane reduced amts. of foreign matters by reacting a polyisocyanate with a specific oligomer compd., etc., in the presence of a catalyst, etc., in a twin-screw extruder and extruding the reaction product.

SOLUTION: (A) An organic or modified organic polyisocyanate and (B) at least one oligomeric polyhydroxyl compd. and/or at least one oligomeric polyamino compd. having an average mol.wt. of 400-10,000 g/mol, and (C) a chain extender having an least two active hydrogen atoms and an average mol.wt. of 400 g/mol or lower, are reacted in the presence (D) a catalyst, (E) a compound which is less than difunctional with respect to an isocyanate, (F) an auxiliary agent, etc., in a twin-screw extruder (with a ratio of length/ diameter of 20-60) and extruded, giving a thermoplastic polyurethane. In the above process, all the components are introduced into the first zone of the extruder; the resulting low-viscosity mixture is passed through the mixing zone and the delaying zone; and the resulting product is polymerized at a high viscosity in the polymn. zone.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-188634

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/08	NDK			
	NGX			
B 2 9 B 7/88		9350-4F		
11/10		9350-4F		
C 0 8 J 3/20	C F F A			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-253309	(71)出願人	593187467 ビーエーエスエフ シュヴァルツハイデ、 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ ル、ハフツング BASF Schwalzheide G mb H ドイツ連邦共和国、01987、シュヴァルツ ハイデ、シュッパウエル、シュトラッセ、 1
(22)出願日	平成7年(1995)10月11日	(72)発明者	ベーター、エーバーハルト ドイツ国、01987、シュヴァルツハイデ、 ルーランダー-シュトラッセ、69デー
(31)優先権主張番号	P 4 4 3 7 5 8 6 . 7	(74)代理人	弁理士 田代 蒸治 最終頁に続く
(32)優先日	1994年10月20日		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリウレタンの製造法

(57)【要約】

【課題】 メッシュ径42μmのフィルターにより、含有する異質物の量を可能な限り溶融物1トン当たり1g未満とする、二軸スクリュ-押出機中での熱可塑性ポリウレタンの優れた製造法を提供すること。

【解決手段】 各出発原料を二軸スクリュ-押出機の第一帯域(Z₁)に導入し、得られた低粘度混合物を混合帯域(Z₂)、および遅延帯域(Z₃)を通過させ、生成物を重合帯域(Z₄)中で高粘度で重合させ、ポリウレタンを

【数1】

$$E = \frac{M \times n \times D_c^2}{V} > 750$$

となるように得ることを特徴とする、熱可塑性ポリウレタンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 有機または変性有機ポリイソシアネートと

b) 平均分子量400-10000 g/molの、1種類以上のオリゴマーポリヒドロキシ化合物および/またはオリゴマーポリアミノ化合物と、

c) 2個以上のツェレピチノフ活性水素原子を有し、平均分子量400 g/mol未満の連鎖延長剤、

d) 触媒、

e) イソシアネートに関して二官能性未満の化合物および/または二官能性未満のイソシアネート、および

f) 助剤および/または添加剤の存在下または不存在下に、双方のスクリー軸が同方向に回転し、長さ/直径比が2-6の二軸スクリー押出機中で反応させ、得られた熱可塑性ポリウレタンを押出機から成形しつつ放出することによる熱可塑性ポリウレタンの製造方法であって、成分a) およびb) 並びに場合により使用する成分c) - f) の少なくとも一部を、二軸スクリー押出機の、スクリー全長(L)の0-3/100を始点とし、最小8/100-最大30/100を終点とする長さ領域に配置された一条ねじスクリー運搬素子を具備する第一帯域(Z₁)に導入し、次いで得られた低粘度混合物を、剪断効果がいさく二条ねじスクリー運搬素子または混合素子を含有し、かつスクリー全長(L)の8/100-45/100の長さ領域内に配され、この領域内の全長が5/100-25/100である混合帯域(Z₂)を通過させ、更に得られた生成物を剪断効果をほとんど有さず、スクリー全長(L)の20/100-50/100の長さ領域内に配され、遅延部分全長が0.2/100-10/100である遅延帯域(Z₃)を通過させ、次いで二条ねじ運搬スクリーを具備し、スクリー全長(L)の30/100-100/100の長さ領域に存在する重合帯域(Z₄)中で高粘度で重合を施行し、得られたポリウレタンを排出し、この方法を式

【数1】

$$E = \frac{M \times n \times D_g^2}{V}$$

で示され、式中Mが単位を[Nm]とし、押出機の2本の軸に作用する全トルクと、

nが単位を[mi n⁻¹]とする押出機スクリー速度を、

D_gが単位を[cm]とする押出機バレルの最小内径を、およびVが単位を[cm³]とする押出機バレルと、スクリー素子および押出機軸上の装置としての他の素子との間に得られる自由反応器容量をそれぞれ示し、値は750より大きくないように実施することを特徴とする方法。

【請求項2】 押出機のバレル温度を80-280℃の

範囲に変化させることにより、または触媒量または処理量を変化させることによりE値を調整することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 出発物質a) - f) を完全にもしくは部分的に、またはブレックスとしてもしくは個々に押出機に給送することを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 液体の助剤および添加剤f)、触媒d)、総量とは別に成分a)、b)、c) およびe)の各量を一点または複数点で押出機に給送することを特徴とする、請求項1-3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 固体の助剤および添加剤f) を遅延帯域(Z₃)の後方で押出機に導入することを特徴とする、請求項1-3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 固体の助剤および添加剤f) を、一条ねじスクリー部分(Z₁)で成分a)、b)、c) およびe)を添加する以前に導入することを特徴とする、請求項1-3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 反応に関与する、イソシアネート基の、全ツェレピチノフ活性水素原子に対するモル比が0.9-1.15であり、これらの基を有する物質の質量変動が0.5%未満であることを特徴とする、請求項1-6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 押出機中の反応溶融物の滞留時間が0.3-5分であることを特徴とする、請求項1-7のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、a) 有機および/または変性有機ポリイソシアネートと

b) 平均分子量400-10000 g/molの、1種類以上のオリゴマーポリヒドロキシ化合物および/またはオリゴマーポリアミノ化合物と、

c) 2個以上のツェレピチノフ活性水素原子を有し、平均分子量400 g/mol未満の連鎖延長剤、

d) 触媒、

e) イソシアネートに対して二官能性未満の化合物および/または二官能性未満のイソシアネート、および

f) 助剤および/または添加剤の存在下または不存在下に、双方のスクリー軸が同方向に回転し、長さ/直径比が2-6の二軸スクリー押出機中で反応させ、得られた熱可塑性ポリウレタンを押出機から成形しつつ放出することによる熱可塑性ポリウレタンの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】押出機中のプラスチックの製造法は一般に公知である。純粋な熱可塑性の方法によるプラスチックの製造に対して、反応性押出し成形という表現はこのような重合体の合成が押出機中で行われる場合に用いられる。従って、化学反応器として使用される押出機は反

3
 応出機と呼ばれることもまれではない。

【0003】モノグラフ「反応押出し成形：原理および実例」MARINO XANTHOS (編集者)、Hanser 出版、ミュンヘン、ウィーン、ニューヨーク、パルセロナ、(1992)には重要な従来公知の反応押出し成形の各状況が記載されている。反応押出機中のポリウレタン合成は上記モノグラフ、第4、2、3a部、第87ページ以降に記載されている。本発明に関連する従来技術のポリウレタンの製造法は、合成樹脂ハンドブック、第VII巻、VIEWEG、HOECHTEL 10
 EN編集、Carl Hanser 出版、ミュンヘン、1966、および次の第7巻、BECKER、BRAUN編集、Carl Hanser 出版、ミュンヘン、ウィーン、1993に記載されている。これらの物質の大部分は多かれ少なかれエラストマー的な性質を有する。

【0004】反応押出機中のポリウレタンの工業的製造法として様々な方法が公知であり、例えばドイツ特許出願公開第2059570号、同第2302564号、同第2437764号、同第2447368号、同第2549372号、同第2842806号、同第2854409号、同第2925944号、同第3931419号、同第4017571号および同第4202973号各公報に記載されている。

【0005】上記各文献は、ポリウレタンの合成用には、双方のスクリーが同方向に回転する二軸スクリー押出機を実質的に例外なく推奨している。一軸押出機および各軸が逆回転する二軸スクリー押出機通過中の混合効果が乏しいことにより明らかに不足とされ、また2個以上のスクリーを有する押出機は非常に高価である。

【0006】合成に必要とされる原料を押出機に送給した後何もくも反応混合物は非常に低い粘度を示し、従来方法による押出機スクリーの混合効果はこの段階では低いものである。ポリウレタン溶融物中で異質物がさまざまな程度で形成される。

【0007】スクリー形状の特別設計により異質物を回避するための方法が多数のドイツ特許出願公開公報、例えばドイツ特許出願公開第2302564号、同第2437764号、同第2549372号、および同第2842806号各公報に記載されている。これらの方法に共通する特徴は、高い剪断作用をもち、ことに反応混合物が10-100 Pa. sの粘度を有する臨界反応相での反応溶融物に相当量のエネルギーを導入する多数の産線素子を有するスクリー形状にある。M. XANTHOS (編集者)による上述のモノグラフには、Bruce BROWNが同様にこの形状を提示し、3層域における多量の産線ユニットがこの方法の成功の鍵と見られる。これに次ぐ、ポリウレタンエラストマーの合成に関するあらゆる刊行物は実質的にこのスクリーの形状か、あるいは10 Pa. sを上回る比較的高い溶融粘 50

度の反応混合物に集中的に作用する比較的多数の高剪断力産線素子を具備する押出機スクリーの類似する形状から始まる。

【0008】上述の方法によりこのスクリー形状を使用することで、ゲル状の小瘤の形成を多かれ少なかれ防ぐことは可能であるが、硬質部分を含む不溶性沈殿物はジメチルホルムアミドと1%のジノープチルアミンとの混合物中でさえも不溶性であり、次第に分離し、ことに硬質処方の場合、押出機が比較的長時間、例えば数時間または数日にわたって稼働した後、特に産線素子上にかなりの汚染をもたらす。溶融物フィルターを使用する場合は、濃い色であることが多いが淡色のこともあり得るこれらの粒子は、レジエンスおよび変形性により、目の密なフィルターでさえも通過可能であるため必ずしも完全には取り除くことができず、ポリウレタン中に残留し、少なくとも外観を損なうものである。

【0009】合成開始後の短時間にも、例えば押出機を約2時間稼働させた後、メッシュ径42 μmの溶融物フィルター上に止まり得る異質物量は溶融物1トにつぎ10 g以上であるが、約15-20時間におわたる長い機器稼働時間の後には、この値が大幅に上昇することが多い。

【0010】このような不純物を溶融物フィルターを使用して止めても、フィルターの被覆が増加するに従ってポリウレタン合成の一般的過程において非常に不利な溶融物の圧力上昇を引き起こし、ポリウレタン品質の均質性に悪影響を及ぼす。フィルターを頻繁に変える必要があるものの、これは生成物の損失につながるばかりではなく、更に急激な圧力変化をもたらすポリウレタンの品質に悪影響を与える。1 ppmを上回る異質物含有量の場合は、ポリウレタン中の異質物が許容量を越えるため、溶融物フィルターを使用しないことは決して推奨できない。ドイツ特許出願公開第4202973号公報などに記載されるように反応体を十分に予備混合することにより異質物の生成を上述のように1トン当たり1 g未満に抑えるという試みも失敗であった。理想的に混合されたポリウレタン反応パッチからも反応過程で分離が起こり、ポリイソシアネートと連鎖延長剤から得られた硬質部分が析出することも公知である。

【0011】この挙動は、例えばG. ZEITLER著、World Polyurethane Congress of 1987、Technomic出版、ランカスター、バーゼル、1987、第148ページ以降、およびKNOENER等著、Plaste und Kautschuk、33、第127ページ以降に記載されている。二軸スクリー押出機中のポリウレタン合成の公知方法による反応において、ことにイソシアネートと、第一級または第二級アミン、またはポリヒドロキシ化合物中の約0.01%といった少量の水からさえも形成された尿素基が、反応押出機中の合成で1 ppm

の値をはるかに越える、もはや溶融しない異質物を形成する。

【0012】国際特許第91/00304号では、高剪断効果混練素子を有し、約100 Pa・sの粘度範囲で高剪断効果を有する単一の混合帯域が重要とみなされている。この方法におけるポリウレタンはオリゴマージオールまたはジアミンを使用せずに、または実質的に使用せずに製造されるという事実は別として、この特別の場合および、比較的大量のオリゴマージオールを含有するエラストマー的性質のポリウレタンの双方にとって、提案のスクリー形状とこれに伴う操作条件により1トン当たり10gを上回る異質物を含有するポリウレタン溶融物しか得られないことも事実である。

【0013】ドイツ特許出願公開第2059570号公報によると、一定粘度を保持するためには、押出機の上流帯域の温度を低下させ、50%未満または50%をわずかに越えるポリイソシアネート転化率とすることが必要である。

【0014】理想的に混合した反応バッチから得られたポリウレタン溶融物であっても、硬質部分の形成率は、上記転化率範囲内での温度上昇に伴い、高温になるに従ってイソシアネート含有量を増加し更に顕著となりつつ最高点を越えることが、例えば上述のKNOENER等による出版物から明らかである。ドイツ特許出願公開第2059570号公報によると、従来のポリウレタン処方の大部分では、押出機の上流帯域の温度が低下するほど、硬質部分の分離率が突発的挙動で増加し、極めて大量の異質物が形成される危険を有する。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メッシュ径4.2 μmのフィルターにより含有する異質物の量を大幅に減少させ、その量を可能な限り溶融物1トン当たり1g未満とし、ポリウレタン中で検出されないものとする、二軸スクリー押出機中での熱可塑性ポリウレタンの優れた製造法を提供することをその課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等によりこの方法は、a)有機または変性有機ポリイソシアネートとb)平均分子量400-10000 g/molの、1種類以上のオリゴマーポリヒドロキシル化合物および/またはオリゴマーポリアミノ化合物とを、

c)2個以上のツェレピンツノフ活性水素原子を有し、平均分子量400 g/mol未満の連鎖延長剤、

d)触媒、

e)イソシアネートに関して二官能性未満の化合物および/またはイソシアネート、および

f)助剤および/または添加剤の存在下または不存在下、に、双方のスクリー軸が同方向に回転し、長さ/直径比が2.0-6.0の二軸スクリー押出機中で反応させ、得られた熱可塑性ポリウレタンを押出機から成形しつづ

放出することによる熱可塑性ポリウレタンの製造方法であって、成分a)およびb)並びに場合に応じて使用する成分c)-f)の少なくとも一部分を、二軸スクリー押出機の、スクリー全長(L)の0.3/100を始点とし、最小8/100-最大30/100を終点とする長さ領域に配置された一条ねじスクリー運搬素子を具備する第一帯域(Z₁)に導入し、次いで得られた低粘度混合物を、剪断効果が小さく二条ねじスクリー運搬素子または混合素子を含有し、かつスクリー全長(L)の8/100-45/100の長さ領域内に配され、この領域内の全長が5/100-25/100である混合帯域(Z₂)を通過させ、更に得られた生成物を剪断効果をほとんど有さず、スクリー全長(L)の20/100-50/100の長さ領域内に配され、選定部分全長が0.2/100-10/100である選定帯域(Z₃)を通過させ、次いで二条ねじ運搬スクリーを具備し、スクリー全長(L)の30/100-100/100の長さ領域に存在する混合帯域(Z₄)中で高粘度で重合を施行し、得られたポリウレタンを排出し、この方法を式

【0017】

【数2】

$$E = \frac{M \times n \times D_r^2}{V}$$

で示され、式中Mが単位を[Nm]とし、押出機の2本の軸に作用する全トルクを、nが単位を[mm⁻¹]とする押出機スクリーの速度を、D_rが単位を[cm]とする押出機バレルの最小内径を、およびVが単位を[cm³]とする押出機バレルと、スクリー素子および押出機軸上の装置としての他の素子との間に得られる自由反応器容量をそれぞれ示し、値Eが750より大きくなるように実施することを特徴とする方法により、上記課題が解決されることを見出した。

【0018】驚くべきことに、さまざまな寸法と設計の反応押出機のうち、従来の方法に比較して剪断効果をほとんど有さない上述のスクリー形状を使用し、Eが750を上回る値で維持される場合、ポリウレタン溶融物は極めて少量の不純物を含有することが見出された。

【0019】1トンのポリウレタン溶融物をろ過すると、1g未満の不純物がメッシュ径4.2 μmのフィルター上に止まる。

【0020】新規熱可塑性ポリウレタンの製造に使用される出発成分として、以下のものを挙げることができる。

【0021】a)適する有機および/または変性有機ポリイソシアネート(a)の例には、脂肪族、脂環式、アリール脂肪族、芳香族および複素環式イソシアネートがある。具体的な例は、脂肪族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、好ましくは脂環式

ジイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート、シクロヘキサニル、4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサニル、4-ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートととの対応する異性体混合物、およびジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート、2, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジイソシアネートととの対応する異性体混合物である。

【0022】本発明においてことに好ましいジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート、例えばナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル (TODI)、1, 4-ジイソシアナトベンゼン、およびその対応する水素化生成物、トリレンジイソシアネート、およびここにジフェニルメタンジイソシアネート異性体である。4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、および一般的に非常に少量の、2, 2'-ジイソシアナトジフェニルメタン異性体を含む、5モル%までの、好ましくは1-4モル%の2, 4-ジイソシアナトジフェニルメタンと、その異性体混合物がことに好ましい。ポリイソシアネートのプレポリマーおよび成分(b)の構成要素、および必要に応じてポリイソシアネートの代わりに、または混合物としてこれらと共にイソシアネート末端基を有する(c)を使用することも可能である。上述のジイソシアネートは必要に応じて(ジイソシアネートに対して)約15モル%までの高官能価のポリイソシアネートと共に使用することもできる。しかしながら、高官能価のポリイソシアネートの使用量を制限しなければならぬので、溶解性または熱可塑性ポリウレタンがなお得られる。大量の高官能価のイソシアネートは一般的にイソシアネートおよび/またはイソシアネートに対して平均的に二官能性未満の化合物(e)を併用して補償し、得られた生成物の過剰の化学的架橋を防止する。

【0023】b) 平均分子量400-10000g/molの比較的高分子量のオリゴマーポリヒドロキシおよび/またはポリアミノ化合物(b)として、ポリエステルジオール、ポリエステルカーボネートジオールおよびポリエーテルジオール、例えば直鎖状または分岐状脂肪族および/または脂環式ジオールから得られたポリエステルジオール、および脂肪族ジカルボン酸、ことにアジピン酸が好ましく使用される。しかしながら、これらはここにフル酸および必要に応じてテレフタル酸を含有してもよい少量の芳香族ジカルボン酸、およびその水素添加生成物を含有することも可能である。ヒドロキシポリカーボネートおよびヒドロキシポリカプロラクトンも適している。

【0024】好ましい実施態様において、平均分子量1500-4000g/molのアジピン酸1, 4-ブタンジオール重合体、および平均分子量1500-4000g/molの、ブタンジオール、エタンジオールおよびアジピン酸から得られたコポリエステルジオールも使用さ

れる。

【0025】酸化エチレンまたは酸化プロピレンを基礎とするヒドロキシエーテルジオールまたは酸化プロピレンおよび/または酸化エチレンおよび/またはテトラヒドロフランから得られるコポリエーテル、例えばテトラヒドロフランを基礎とする分子量1000-3000のヒドロキシエーテルも好ましく使用される。適するポリオールに関しては、例えばドイツ特許出願公開第2302564号、同第2423764号、同第2447368号、同第2549372号、同第4202972号各公報に記載がある。

【0026】好ましくは第一級芳香族アミノ基を有する高分子量ポリアミン化合物も必要に応じて使用可能である。好ましい構成要素は、例えば比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物および遠隔の芳香族ジイソシアネートを基礎とする対応のNCOPレポリマーを加水分解、好ましくは塩基性加水分解することにより得られる。これらの方法の例はドイツ特許出願公開第2948419号、同第3039600号、同第3112118号、同第61627号、同第71132号、同第97869号各公報に示されている。ドイツ特許出願公開第2948419号公報も更に、比較的高分子量構造の芳香族ポリノ化合物、例えば本発明の新規方法に適するアミノポリエーテルの従来技術による合成方法を記載している。更に他の製造法がドイツ特許出願公告1694152号および同第1155907号各公報、およびフランス特許第1415317号に記載されている。

【0027】ポリイソシアネート(a)、成分(b)および必要に応じて、ツェレピチノフ活性水素原子を含む末端基を有する成分(c)のプレポリマー、およびこれらのプレポリマーと上記成分(b)、(c)との混合物を使用することも可能である。

【0028】c) 2個以上のツェレピチノフ活性水素原子を有し、平均分子量400g/mol未満の連鎖延長剤として、例えば炭素原子数2-12、好ましくは炭素原子数2、4または6の脂肪族ジオール、例えばエタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、およびことに1, 4-ブタンジオールが挙げられる。しかしながら、テレフタル酸と炭素原子数2-4個のグリコールとのジエステル、例えばビスエチレングリコールテレフタレートまたはビス-1, 4-ブタンジオールテレフタレート、ヒドロキノンのヒドロキシアラルキルエーテル、例えば1, 4-ジ-(β-ヒドロキシエチル)-ヒドロキノン、(シクロ)脂肪族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソプロロンジアミン、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、N-メチル-1, 3-プロピレンジアミン、またはN, N'-ジメチルエチレン

9

ジアミン、および芳香族ジアミン、例えば2, 4-トルイレンジアミン、2, 6-トルイレンジアミン、3, 5-ジエチル-2, 4-トルイレンジアミンおよび3, 5-ジエチル-2, 6-トルイレンジアミン、および第一級オルト-ジアルキル、トリアルキル、および/またはテトラアルキル置換4, 4'-ジアミノジフェニルメタンも好適に使用される。

【0029】本発明により、ことに低分子量ポリアルコール、好ましくはジオール、ジアミン、脂肪族ジアミン、ヒドラジンおよびヒドラジド誘導体を用いられる。トルイレンジアミンおよびイソフロロジアミンは注目すべきジアミンである。ジエタノールアミンおよびN-メチルジエタノールアミンなどのアミノアルコールも本発明において適している。好ましく連鎖延長剤としてジオール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコールおよびヒドロキノンジエーテルヒドロキシルエーテル、ことに好ましくは1, 4-ブタンジオール化合物が必要に応じてこれらと他のジオールの混合物が挙げられる。

【0030】平均分子量400g/mol未満の連鎖延長剤(20) 20
例えばドパツ特許出願公開第2302564号、同第2423764号、同第2447368号、同第2549372号、同第2842806号、同第4202973号各公報記載の化合物が更に好ましい。

【0031】d) ことにイソシアネートのNCO基と成分(b)および(c)のヒドロキシル基の反応を加速するために使用可能な、適する触媒(d)は、従来技術により公知であり慣用の第三級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、2-(ジメチルアミノエチル)シクロエタノール、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、など、およびことに有機金属化合物、例えばチタニウム化合物、例えばチタン酸エステル、鉄化合物、例えばアセチル酢酸鉄(III)、鉛化合物、例えば酢酸鉛、錫化合物、例えば二酢酸鉛、ジオクタン酸、ジラウリル酸、または脂肪族カルボン酸のジアルキル塩、例えば二酢酸ジブチル塩、ジラウリル酸ジブチル塩などがある。触媒は一般的にポリヒドロキシ化合物100部当たり0.001-0.1の量で使用される。

【0032】e) イソシアネートに関して二官能性未満の化合物イソシアネートおよび/または二官能性未満のイソシアネート(e)が、高官能のポリイソシアネートを使用した場合に引き起こされがちな熱可塑性ポリウレタンの過剰の架橋を回避するために必要とされることもある。

【0033】使用される単官能性化合物では、例えばモノアミン類、例えばブチルアミン、ジブチルアミン、ヒドロキシルアミン、ステアリルアミンまたはN-メチルステアリルアミン、およびモノアルコール類、例えばブ

10

タン-1-オール、2-エチルヘキサ-1-オール、ドデカン-1-オール、イソブタノールまたはtert-ブタノール、シクロヘキサノールまたはエチレングリコールモノメチルエーテルおよびステアリルアルコールが使用される。

【0034】f) 慣用の助剤および/または添加剤は、言うまでもなくポリウレタンの反応の以前、および/またはその間、および/または後に組み込み可能である。清剤、抑制剤、加水分解安定剤、光安定剤、熱安定剤、着色に対する安定剤、染料、顔料、無機および/または有機充填剤、補強剤および可塑剤、並びに熱可塑的方法により溶融可能なプラスチックがその例である。

【0035】好ましく使用される清剤および/または離型剤はワックスまたは油、並びに例えばカルボキシル基、エステル基、アミド基、ウレタン基または尿素基を有する長鎖化合物、およびシリコンである。

【0036】ことに慣用のエステル化合物、例えばフタル酸ジブチルエーテルおよび/またはアビシン酸ジニルエーテルなどを可塑剤として使用する。

【0037】本発明により好適に使用され、熱可塑性により溶融可能なプラスチックには、例えば従来技術により個別の合成方法で製造される熱可塑性ポリウレタン、ポリクリロニリル、ブタジエンおよびスチレン、ポリブタジエンの各単量体から公知方法で合成されるABSグラフト共重合体または α -メチルスチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレン、エチレンおよびほかのオレフィンの共重合体、PVC、ポリカーボネート、およびそれ自体公知の他の熱可塑性樹脂がある。

【0038】上記助剤および添加剤に関する更なる情報は技術文献、例えばJ. H. SaundersおよびK. C. Frischによるモノグラフ、High Polymers, 第XVI巻、ポリウレタン、第1、2部、Interscience Publishers, 1962, 1964、またはドイツ特許出願公開第2854409号、同第2920501号、同第3329775号、同第3405531号各公報に記載されている。

【0039】反応体(a)-(f)の各量は選択可能であり、イソシアネート基のツェレピチノ活性基に対するモル比は0.9-1.15、好ましくは0.95-1.05である。これらの基を有する物質の計量の変動は、本発明において0.5%未満でなければならない。

【0040】反応押出機としては、双方のスクリュウが同方向に回転し、長さ/直径比が20-60の慣用の二軸スクリュウ押出機が使用される。

【0041】本発明の重要部分として使用されるスクリュウ素子の形状は、例えばデュルンベルクのLeistrits社、またはシュトゥットガルトのWerner und Pfleiderer社直営の企業刊行物に記載されている。

【0042】Leistrits社の企業刊行物に記載

11

の素子の例としては、二軸スクリュウ押出機LSM30.34GL(出版物No. 1.3-11)用素子、一条ねじスクリュウ運搬素子としての押出機軸装備用の素子、GFA 1-30-R、2、GFA 1-30-R、ピッチの異なる二条ねじスクリュウ運搬素子としてのGFA 2-60-R、GFA-45-R、GFA 2-30-R、GFA 2-20-R、相反する方向に各スクリュウが回転する押出機用に設計され、同方向にスクリュウが回転する押出機にも使用できるスロット付きレストリクター素子ZSS 1-R4が挙げられる。

同方向に回転するスクリュウを有する二軸スクリュウ押出機の押出し軸装備用に重要な素子は、同様にWerner und Pfeleiderer社による企業刊行物「二条ねじスクリュウ混練機ZSK、開発と方法技術の常識(Swelweilliger Schneckenknetter ZSK, Wissenswertes ueber Entwicklung und Verfahrenstechnik)」、05119/1-1.5-VIII.91KODOKに記載されている。更にWerner und Pfeleiderer社は二軸スクリュウ混練機として同方向に回転するスクリュウを有する二軸スクリュウ押出機(略称:ZSK)にも言及している。

【0043】新規の熱可塑性ポリウレタンを製造するための成分a)-f)の反応は、それぞれの長さが z_1-z_4 であり、その合計値がスクリュウ全長(L)となる、すなわち

$$z_1+z_2+z_3+z_4=L$$

となる。反応器の連続する四帯域(Z_1)-(Z_4)中で実施される。

【0044】本発明において、二軸スクリュウ押出機の長さ z_1 の第一帯域(Z_1)は、スクリュウ全長(L)の0-3/100を始点とし、最小8/100、最大30/100を終点とする長さ範囲に配置され、一条ねじスクリュウ運搬素子を有するものである。

【0045】混合効果をほとんど有さず、実際には粘性の高い溶融物の強制的軸方向運搬と固体物質給送用に設計された一条ねじ素子を使用して、極めて低粘度の反応成分を給送することが、ポリウレタン溶融物中の異質物形成を低減するために重要であるのは驚くべきことである。しかしながら一条ねじスクリュウがドイツ特許出願公開第2447368号公報に記載のように、材料の給送ではなく圧力増大のために使用される場合は、数々の不利点を有する。遅延帯域までの低粘度領域で圧力増大を行う場合、一条ねじ素子を使用すると遅延帯域の前でポリウレタン溶融物中の異質物含有量が大幅に増加する。一条ねじ素子を遅延および下流の最終反応に使用する場合、その反応器容量を無駄に利用し(一条ねじスクリュウの自由容量は二条ねじスクリュウの容量を下回る)、高粘度領域での二条ねじスクリュウの混合効果

12

が失われ、ついには不均質溶融物を形成する結果となる。

【0046】次いで、低粘度混合物を剪断効果の小さい二条ねじスクリュウ運搬素子を有する混合帯域を通過させるが、このうちのいくらかを剪断効果をほとんど有さない混合素子で代替することも可能である。例えば上述のWerner und Pfeleiderer社の企業刊行物の図28に示されるように、通路を有する運搬スクリュウの形状のスクリュウ混合素子を、剪断効果をほとんど有さない混合素子として、二条ねじ運搬素子を有する混合帯域(Z_2)中で使用する。ドイツ特許出願公開第2302564号、同第2437764号、同第2549372号、同第2842806号各公報、および国際特許第91/00304号に反して、本発明における混練素子は剪断効果をほとんど有さず、混合作用が大きくなるように設計されている場合にのみ上記のような混合素子として述べている。混練素子のこのような組み合わせは、例えばWerner und Pfeleiderer社の上述の企業刊行物、第19ページの図34に示されている。この図から、様々なスクリュウ素子(この場合は混練素子)が、二軸スクリュウ混練機中に存在する生成物に対してそれぞれ異なる剪断効果を示すことが明らかである。例えば、他に同一配置の幅の広い混練ディスクを使用すると、より大きな剪断効果を得ることになるが、大きな剪断効果は同じ幅の混練ディスクを使用し運搬効果を低減させることによって得られる。この例により、剪断効果の他に、スクリュウ素子の混合効果もそのスクリュウ形状に依存することがわかる。しるかに、混合効果は剪断効果とともに、混練ディスクの幅と配置による簡単な方法で比較的独立に変化させることができる。

【0047】このような関係は当業者に公知であり、押出機中で反応が起こる際のスクリュウ素子の剪断効果、混合効果、および遅延効果が異なることは、完全に許容範囲にある。従って、強いまたは弱い剪断効果、強いまたは弱い遅延効果、および強いまたは弱い遅延効果という表現は当業者にとっては明瞭とされているが、これらの効果の量的または数量的表現は現在まで知られておらず、一般的ではない。すなわち、上記表現を技術的出版物および特許における公知の技術的表現として用いるものである。

【0048】強い剪断効果を有する混練素子を、粘度10 Pa. s未満の混合帯域(Z_1)で、反応しやすい相中の異質物としての硬質部分を沈殿させることができる。強い剪断効果を有する混練素子を上述のドイツ特許出願公開に記載のように10 Pa. sを上回る、または国際特許第91/00304号に記載のように100 Pa. sをも上回る高粘度範囲に配置する場合は微量の小瘤形成をある程度減少させることはできるが、自ずからかわらず、不溶の硬質部分がここに比較的長時間の検

13
 傷の後に観察され、混練素子上に止まり付着する。これらの粒子は次第に分離し、この大部分は篩により除去されるものの、20 ppmを僅に上回る総量で形成され、上述のような問題を引き起こす。

【0049】異質物の分離はポリウレタン形成成分の10 Pa、sを上回る粘度範囲では、ほぼ完了していることがわかっている。従って上記刊行物により、残留する粒子を高剪断効果で除去することが提案されている。しかしながら、本発明においては10 Pa、s未満の粘度範囲で折出す異質物の形成を防止することの方がより良いとされる。剪断効果をほとんど有さない上記混合効果がこの目的には驚く程適合している。形成されたポリウレタンの粘度は重合度の基準となる。反応混合物中に熱可塑性物質が成分(f)として含有される場合は、物質総量の粘度が10 Pa、sを上回るとは言うまでもないが、混合物中に形成されたポリウレタンの粘度は10 Pa、s未満である。すなわちこれらは硬質部分の形成に臨界的な、異質物を防ぐための本発明による方法により影響を受けた重合度範囲に当たる。

【0050】本発明による好ましい方法では、混合帯域(2)での二条ねじ運搬素子の純粋な混合効果を利用することも可能である。反応混合物の粘度を、比較可能な温度で押出機外部の別の実験で、例えば粘度計または粘度を記録する実験室用混練機で観察すると、押出機中のある特定点における混合物の粘度を反応時間との関数として測定することができる。

【0051】混合帯域(2₁)はスクリュース全長(L)の8/100-45/100の長さ領域内に配置され、混合帯域(2₂)はこの範囲内においてスクリュース全長(L)の5/100-25/100の全長z₂を有する。

【0052】次いで、得られた生成物を遅延帯域(2₃)に導入する。剪断効果をほとんど有さず、良好な混合効果を有する遅延帯域(2₃)による極めて低いポリウレタン重合度の混合物の遅延は、新規生成物を得るためには決定的に重要である。最も単純な場合は、二条ねじ運搬素子のスクリュースピッチを狭くすることにより実行可能である。しかしながら、剪断効果をほとんど有さず、良好な混合効果を有する遅延素子、例えば相反して回転するスクリュースおよび/または反時計方向に回転するスクリュース運搬素子および/または剪断効果をほとんど有さず良好な混合効果を有する混練素子および/または上述のスクリュース混合素子を有するスクリュース一用に使われる、上述のニコルバルクのLeistritz社による企業刊行物に記載のそのような、スロット付き遅延素子を使用することも可能である。後者はスクリュースのかみ合い領域内の逆流により(更にスクリュースピッチを狭くしてもよい)、所望の遅延効果および混合効果を示す。強い剪断効果を有する遅延素子、例えば遅延ディスク、または強い剪断効果と低い混合効果を有する

る遅延素子は、異質物の沈殿は強い剪断効果によりもたらされるため、低粘度混合物の新規方法による遅延には不適当である。

【0053】遅延帯域(2₃)はスクリュース全長(L)の20/100-50/100の長さ領域内に配置され、この帯域(2₃)は上記範囲においてスクリュース全長(L)の0.2/100-10/100の全長z₃を有する。

【0054】次いで、高粘度範囲において重合を二条ねじ運搬スクリュースを具備する重合帯域(2₄)で継続させる。この部分内、ことにポリウレタン排出の前のスクリュースの最終部分において、もはや顕著な化学的転化は見られないが、少量の残余の転化により重合度が実質的に上昇する。従って、この帯域を溶融物の純粋な遅延帯域とみなすのは不適当である。

【0055】ドイツ特許出願公開第2302564号、同第2437764号、同第2549372号、同第242806号各公開に記載の、この部分での混練素子は反応経路に明らかに支障をきたし、相当量の沈殿を生じ、溶融物中の不純物を大量に増加させる。

【0056】従来よりの意見に反し、本発明では重合帯域(2₄)に上記のような混練素子を有さず、ことに純粋な生成物を得る。

【0057】長さz₄の帯域(2₄)は、スクリュース全長(L)の30/100-100/100の長さ範囲に配置される。

【0058】次いで熱可塑性ポリウレタンを慣用の方法で放出し、成形操作に付す。

【0059】本発明による方法では、成分a)-f)を個々に個別のラインを介して押出機に導入する、或はブレミックスとして全体的にまたは部分的に添加するいずれの方法でも遂行される。慣用の混合装置による導入以前に製造された出発成分のいかなるブレミックスも使用できる。更に個々の成分またはブレミックスの流れを分割することも可能である。

【0060】成分a)-e)および液体助剤および添加剤f)、これらのブレミックスおよび成分a)-f)の各量または総量とは別のブレミックスの各量を、押出機にその一点または多点から導入することができる。供給は帯域2₁の一条ねじスクリュース部分で行うことが好ましい。液体の助剤および添加剤f)、触媒d)、成分a)-c)およびe)の残量、およびブレミックスの残量を下方流点で添加してもよい。

【0061】液体の助剤および添加剤f)は遅延帯域(2₃)の後で押出機に導入する、または成分a)、b)、c)、e)の添加以前に一条ねじスクリュース部分(2₁)で導入すると有利である。

【0062】本発明において、反応に関与するイソシアネート基のツェレピンノフ活性水素原子に対するモル比は0.9-1.15である。これらの基を有する物質の

15

計量変動は0.5%未満でなければならない。

【0063】本発明の方法は、単位を[Nm]とし、押出機軸に作用するトルクM、単位を[min^{-1}]とする押出機スクリュウの速度n、および単位を[cm]とする押出機バレルD、の最小内径の二乗の積の、単位を[cm^2]とし、押出機バレルとスクリュウ素子および押出機軸上の装備としての他の素子の間に得られる反応器自由容量の比が750を上回るように実施される。

【0064】ここで値Eは

【0065】

【数3】

$$E = \frac{M \times n \times D^2}{V}$$

と定義され、式中Mが単位を[Nm]とし、押出機の2本の軸に作用する全トルクを、nが単位を[min^{-1}]とする押出機スクリュウの速度を、Dが単位を[cm]とする押出機バレルの最小内径を、およびVが単位を[cm^3]とする押出機バレルとスクリュウ素子および押出機軸上の装備としての他の素子の間に得られる自由反応器容量を示し、本発明により純粋な生成物を得るために値Eが750より大きくなければならない。

【0066】スクリュウ形状は、二軸スクリュウ混練機中の化学反応を伴わない比較的単純な押出し作業においてさえ、正確な方法では理論的に決定できない。これはことにWerner und Pfeleidererの上記企業刊行物、第17ページから明白である。従って、形状を計算すること、また更に複雑なケースである反応押出しを現在の水準の知識で論理的に説明することは不可能である。新規値Eが750より大きく維持される場合は、従来公知の形状に対比して、比較的単純な形状の組み合わせを使用して1トンの溶融物あたり1g未満の異質物含有量という純度の基準を満たすことができるに驚くべきことである。E値を設定するに当たり、本発明の方法により溶融流れが妨害されはならない。これは、溶融物の流れ抵抗が非妨害操作を使用する方法に対応するケースである。温度に依拠された溶融物フィルターは、例えば本発明によらない方法ではE値に影響を与える。この場合、許容できるE値は新しいフィルターの挿入直後またはフィルター未使用の場合の値である。しかしながら新規方法では、例えばフィルターを自由に通過できるようにE値を750より大きく設定することにより、形成される沈殿物の量は非常に少なく、従って常に溶融物流を妨害しない。

【0067】本発明において、触媒の量、バレル温度、および処理量を変化させることにより、値Eが750を、好ましくは950を、ことに好ましくは1150を上回る所望の領域内に設定される。バレル温度は80-280℃、好ましくは120-260℃、ことに好ましくは140-260℃の範囲で変化させることができ

16

る。本発明における押出機中の滞留時間は0.3-5分、好ましくは0.5-3分である。回転速度は120-450rpm、好ましくは170-300rpmである。

【0068】更に以下の実施例により本発明を説明する。

【0069】

【実施例】市販の二軸スクリュウ混練機を使用した。

押出機I：同方向回転軸システムを有するLeistritz社製二軸スクリュウ実験室用押出機 L SM 3 0.34 GL

反応器容量 V： 550 cm^3
スクリュウ直径 D： 34 mm
スクリュウ長： 35 D

両スクリュウの合計としての

最大連続操作トルク： 246 Nm

加熱帯域： 10

バレル： 10

ピストン計量ポンプを使用して液体物質を計量給送、

計量精度： $\leq 0.5\%$

・1-20 kg/時間、および20-5 kg/時間の各範囲の計量バランスで固体物質を各開放バレルに計量給送。

【0070】・水中で粒状化しつつ3個のダイから溶融物を放出。溶融物の純度を調整するために最低メッシュ径4.2 μm の溶融物フィルターを使用。フィルター未使用の通常合成。

押出機II：Werner und Pfeleiderer社製、二軸スクリュウ混練機 ZSK 58

反応器容量 V： 5800 cm^3
スクリュウ直径 D： 58 mm
スクリュウ長： 48 D

両スクリュウの和としての

最大連続操作トルク： 1000 Nm

加熱帯域： 8

バレル： 12

ギヤポンプを使用して液体物質を計量給送、重量分析的調整

計量精度： $\leq 0.5\%$

・公知方法の計量バランスで固体物質を各開放バレルに計量給送。公知方法の溶融物フィルターを使用して溶融物濾過。5層フィルター、最低メッシュ径4.2 μm 。

【0071】・ダイストリップから放出、ロール式ナイフによる粒状化。

【0072】付着している熱可塑性ポリウレタンを、1%のジ-n-ブチルアミンを含有するN、N-ジメチルホルムアミドを使用して16時間におたり、70℃で除去した後の溶融物フィルター上の残渣を計量することにより、溶融物の純度を測定した。測定量は通過した溶融物1トンを基準とした。この測定は、Haver un

17

d Boecker 社製のメッシュ径 $4.2 \mu\text{m}$ の最も目の密な5層溶融物フィルターを使用して実施した。目が荒く、 $4.2 \mu\text{m}$ フィルターの前に配置されている他のフィルター層中に残存する全異質物も考慮の対象とした。

【0073】約100バールの溶融物圧力下では $4.2 \mu\text{m}$ のフィルターだけでは溶融物流に耐えられないため、目の荒いフィルターは目の密な $4.2 \mu\text{m}$ フィルターを支持するために必要である。しかしながら、目の荒いフィルターにより止まった粒子は $4.2 \mu\text{m}$ フィルター上でも止まると考えられるので、このフィルターに関してのみを注目する。

【0074】更なる純度の基準として、合成されたポリウレタンから製造された射出成形品および押出しチューブを目標にて評価した。これにより、異質物はフィルターを全く通過していないことが確認された。

【0075】更に、一定処理量で溶融物圧力を変化させることにより、溶融物フィルターの被覆程度についての情報を得た（溶融物中の異質物含有率が低い場合は、流れ抵抗と溶融物圧力が上昇を続け、異質物はフィルターにより止まる）。

【0076】溶融物圧力が上限に達すると、単に機械的な理由でフィルター交換の必要性が生じる。この意味から、溶融物圧力が臨界に達する時点までのフィルター使用時間もフィルター被覆、およびさらには溶融物純度の判断基準となる。

【0077】溶融物圧力を変化させ、更にほかの作業パラメータを変化させることもでき、ことに処方がそれぞれ異なるため、これらの機械的パラメータ、溶融物圧力およびフィルター使用時間からは、ポリウレタン溶融物の純度に関して単に関連情報が得られるに過ぎない。一方、フィルター上の残渣の計量は、作業パラメータとは*

加熱帯域

No.

温度

(°C)

速度 n を 200 / 分とした。

【0080】合成開始前、スクリーはきれいな金属状態であった。

【0081】最小メッシュ径 $4.2 \mu\text{m}$ の上述の溶融物フィルターを使用した場合、フィルター被覆の結果として適当なフィルター交換の後30分も立たないうちに更にフィルター交換が必要となり、溶融物圧力が180バールの許容最大値に達したため、約2時間の機器稼働時間の後、合成の実施は実質的に不可能であった。計量により、溶融物1トン当たりのフィルター上に得られた異質物は40-60gという値を得た。

ショアー硬度D、DIN53505:

引っ張り強さ(MPa)、DIN53504:

破断点伸び(%), DIN53504:

摩耗(mm^3)、DIN53516:

18

*異なり、溶融物中の不純物含有量に関する信頼できる情報を提供するパラメータである。

【0078】例1(比較例)

ドイツ特許出願公開第2302564号公報、同第2423764号、同第2549372号、同第2842806号各公報に対応し、例えば運搬方向に、 480 mm 二条ねじ運搬素子、強い剪断効果を有する 540 mm 混練素子（第一混練帯域）、 280 mm 二条ねじ運搬素子、 210 mm 剪断混練素子（第二混練帯域）、 400 mm 二条ねじ運搬素子、 210 mm 剪断混練素子（第三混練帯域）および 760 mm の二条ねじ運搬素子を有するスクリーを具備する押出機IIのバレルNo. 1中に以下の物質を導入した。

【0079】アジピン酸、1,4-ブタンジオールおよび1,2-エタンジオールから得られたポリエスチロール、(OH基数46, 3 mg KOH/g 、酸価0.44 mg KOH/g 、含水量0.02%, 導入温度120°C)、88.170 kg/g 時間、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、(導入温度65°C) 84.070 kg/g 時間、1,4-ブタンジオール（導入温度85°C）、26.885 kg/g 時間、N,N'-エチレンビスステアラルアミド（Unichema社製、UNIWAX（登録商標）1760）および硬化ヒマシ油（Henkel社製、LOXIOLO（登録商標）G15）の混合比3:5での混合物、1.60 kg/g 時間、2,2',6,6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジミド（Elastogran社製、Lupragen（登録商標）VP9119）、0.440 kg/g 時間、8帯域の温度分布は以下の加熱帯域温度を待機とする。

【0082】ことに、溶融物フィルターを使用しない8時間もの長い連続稼働時間の後には、混練帯域は固い被覆で覆われ、この被覆はもはや1%のジ-ブチルアミンを含むN,N-ジメチルホルアミドを70°Cで使用しても除去することはできなかった。

【0083】70mmの大きな網目サイズのフィルタを使用した場合、操作をある程度は調整することができ、粒子の射出成形後に以下の特性を有するポリウレタンが得られた。

【0084】

引裂強さ (N/cm)、DIN53515: 1420

フィルターおよびポリウレタン成形体の評価により、異質物は完全に止められないことがわかった。

【0085】従来技術によるこのスクリュー型を使用する場合、機械特性に関して高品質ポリウレタンを製造することは可能であるが、溶融物の純度は異質物1ppm未満という要求をおよそにさえ満たすことさえできない、従って、比較的短い稼働時間後の濾過およびスクリーユの必要な洗浄にまつわる支出に関して、この方法*

*は、連続的な製造に支障をきたす高価な追加的作業という相当な不利益を有すると共に、ポリウレタンの汚染の危惧を有する。

【0086】例2（比較例）

以下の型の新規スクリーユの組み合わせを使用した以外は、例1と同様の操作で押出機I中でポリウレタンを製造した。

【0087】

スクリーユ全長(L)の割合

22

一条ねじ運搬素子を有する領域
ピッチの大きい二条ねじ運搬素子

を有する混合領域

22 - 39

ピッチ変換における遅延部分

39部分

ピッチの小さい二条ねじ運搬スクリーユ

39 - 100

重要な作業パラメータ

スクリーユの速度 (min⁻¹)

222

溶融物流非妨害のトルクM

(操作当初、フィルター交換後) (Nm)

476 - 550

E値

613 - 708

本発明により、ポリオール、ジフェニルメタン、ジソシアネートおよびブタンジオールの添加の前に、固体のLOXIO (登録商標) G15/UNI WAX (登録商標) 1760の混合物を一条ねじスクリーユ領域で添加した。

【0088】以下の異質物を42μmフィルター上で計量測定した。

【0089】

合成時間 (時間)	異質物 (ppm)	
7.0	0.22	30
16.4	2.74	
21.3	1.22	
27.8	2.07	

新規スクリーユ構成を使用すると、相当量の異質物が減※

ショア硬度D、DIN53505: 52

引っ張り強さ (MPa)、DIN53504: 56

破断点伸び (%)、DIN53504: 473

摩耗 (mm³)、DIN53516: 48

引裂強さ (N/cm)、DIN53515: 1467

得られた値は例1の場合と同程度のものであった。

40 計量に対して15ppmのオクタン酸銅 (II) をアジピン酸ジニール5%溶液として、4-ブタンジオール流に添加した。

【0092】例3（実施例）

例2に記載の構成のスクリーユを使用し例1および2と同様の方法でポリウレタンを合成した。

【0093】しかしながら、処理量および温度分布を変化させると共に、HPLCポンプを使用し、回転速度を上昇させて、ポリオールと1、4-ブタンジオールの含

【0094】材料の流れを以下のように調整し、処理量を変化させた以外は条件は変えなかった。

【0095】

ポリエステロール 110.210kg/時間

ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート

105.090kg/時間

1, 4-ブタンジオール

33.610kg/時間

21	22
UNIWAX (登録商標) / LOTOX (登録商標)	2.000 kg/時間
Lupragen (登録商標) VP9119	0.555 kg/時間

8 加熱帯域の温度分布を以下のように選定した。

加熱帯域

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温度 (°C)	190	200	200	200	200	190	180	180

スクリュウの速度 (rpm)	260
トルクM (Nm)	500-690
E値	905-1041

比較的に長い稼働時間の後でも、異質物の量を少なく抑えることができた。

*非常に順調に進み、5時間のフィルター使用時間の後にも溶解物の圧力増加はほとんど観察されなかった。新規スクリュウの組み合わせを使用すると共に、E値を750より大きく安定させると、高純度の溶解物を得ることができた。

【0096】

合成時間 (時間) 異質物 (ppm)

13

0.16

17.2

0.2

【0097】射出成形後の機械特性を以下に示す。

24.2

0.2

【0098】

フィルターの被覆が低程度であったことにより、操作が*

ショア硬度D、DIN53505:	53
引っ張り強さ (MPa)、DIN53504:	55.8
破断点伸び (%)、DIN53504:	477
摩耗 (mm ³)、DIN53516:	44
引裂強さ (N/cm)、DIN53515:	1560

上記値は例1および2の値と同程度のものではあった。

※【0100】スクリュウの構成を以下のように変化させた。

【0099】例4 (実施例)

例1および2と同様の原料を使用し、同様の処理量で合成を実施した。

【0101】

スクリュウ全長 (L) の割合

一条ねじ運搬素子を有する領域Z ₁ :	22
ピッチの大きい二条ねじ運搬素子を有する混合帯域Z ₂ :	22 - 32
スクリュウ混合素子有し、スクリュウピッチを減少させた遅延部分Z ₃ :	32 - 39
ピッチの小さい二条ねじ運搬素子Z ₄ :	39 - 100

触媒: ポリオールとブタンジオールの混合物に対して15ppmのオクタン酸錫 (II)

スクリュウの速度n (rpm)	250 - 280
トルクM (Nm)	600 - 670
E値	870 - 1080

13.5時間および24.5時間後の異質物含有量は、それぞれ0.4ppm、0.36ppmと測定された。

40★フィルター被覆が常に低水準であることを示す。

【0102】数時間フィルター使用後でも、実質的に溶解物の圧力増加が全くないことは、これらの値において★

【0103】機械特性はの場合も通常の予想範囲内であった。

【0104】

ショア硬度D、DIN53505:	53
引っ張り強さ (MPa)、DIN53504:	56.5
破断点伸び (%)、DIN53504:	475
摩耗 (mm ³):	38
引裂強さ (N/cm)、DIN53515:	1573

【0105】例5 (比較例)

触媒含有量を減少させることによりE値を下降させた。

例4における合成の間、スクリュウの速度を低下させ、

【0106】

23

速度 n (rpm) 222
 トルク M (Nm) 570
 E 値 733
 E 値は新規方法による最低値の 750 をわずかに下回った。フィルターはただちに異質物含有量 0.79 ppm を示し、例えばこの条件下で合成を継続した場合、1 ppm 未満の値を得られないことはもはや確実であった。
 例 4 による操作条件により、1000 より大きい E 値を再設定した場合、異質物含有量は再度 0.4 ppm に下*

例 1 によるポリエステロール	94.260 kg/時間
ジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネート	43.350 kg/時間
1, 4-ブタンジオール	12.075 kg/時間
Lupragen (登録商標) VP 9119 (例 1 参照)	0.330 kg/時間
UNIRAX (登録商標) 1760 および	
LOXIL (登録商標) GL5 の混合物 (例 1 参照)	0.450 kg/時間

スクリュー形状を例 2 または 3 のように設定した。加熱※ ※帯域の温度分布を以下に示す。

加熱帯域								
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温度 (°C)	190	200	200	190	180	180	180	180
スクリューの速度 (rpm)						246		
トルク M (Nm)						179		
E 値						255		

【0109】本発明による最低値 750 をはるかに下回る 255 の E 値により、異質物含有率の非常に高い溶融物を得る結果となり、フィルターの被覆のために溶融物圧力が極めて急速に、機器運転停止限界の 180 バールに上昇した。100 μ m フィルターを使用し、次に 160 μ m フィルターを使用しても同様の効果を示した。★

加熱帯域								
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温度 (°C)	185	200	200	195	195	195	180	170
スクリューの速度 (rpm)						204		
トルク M (Nm)						690		
E 値						816		

2.5 時間の操作時間後の異質物含有量は 0.2 ppm であった。

【0111】(例 6 および 7 により、新規の方法では軟質処方の場合も異質物含有量が大幅に減少することがわき

引張強さ (MPa)、DIN 53504:	44.7
破断点伸び (%)、DIN 53504:	579
摩耗 (mm ³)、DIN 53516:	38
引裂強さ (N/cm)、DIN 53515:	769

例 8 (比較例)

本発明による押出しスクリューを有する押出機 I を使用

圧縮素子	2
一条ねじ運搬素子	2 - 10
ピッチの大きい二条ねじ運搬素子	

24

*降した。

【0107】例 5 による操作状態により放出および射出成形した粒子の機械特性は、この場合も通常の予測範囲内にあった。
 例 6 (比較例)
 以下の物質を押出機 I に導入した (導入温度は例 1 と同様とした)。
 【0108】

★【0110】例 7 (実施例)

例 2 または 3 のスクリュー形状の押出機 I 中で例 6 と同様のポリウレタンを製造したが、この際 14 ppm のオクタン酸鋤 (I I) を添加して E 値を上昇させ、加熱帯域の温度分布を以下のように変化させた。

☆かった。)

機械特性はショアー硬度 85 A のポリウレタンの処方に対応する組成物としての予測範囲内にあった。

【0112】

スクリュー全長 (L) の割合

25
を有する混合帯域Z₁ 10 - 22
混合、および剪断効果を有さない屈折素子が全長(L) * [0113]
の2%の長さで混合帯域中に存在する。 *

ピッチの小さい二条ねじ遷延素子および
スロットを有する遷延素子を
含有する遷延帯域Z₂ 22 - 25
二条ねじ遷延スクリーンZ₃ 25 - 100

[0114] 処方は例1に対応するものとしたが、ここ ※ルのプレミックスを給送した。助剤としてのLOXIO
では処理量を12kg/時間と変化した。相対的精度 L (登録商標) G15およびUNI WAX (登録商標)
≤0.5%での対応する少量のプタンジオールを給送す 10 1760の使用をここでは見合わせた。
ることは不可能なため、プタンジオールおよびポリオール※

温度分布

加熱帯域

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温度	180	230	240	230	220	210	210	210
(℃)								

加熱帯域

No.	9	10
温度	210	220
(℃)		

スクリーンの速度 (rpm)	290
トルクM (Nm)	105
E値	640

[0115] 溶融物フィルターを使用しない場合は比較的
的不均質なポリウレタンを得た。溶融物流中に導入され
メッシュ径42μmのフィルター上に3.2ppmの量
の異質物が観察された。得られたポリウレタンの機械特
性は例1-5の場合と同様であった。 *

★ [0116] 例9 (実施例)

温度分布を変化させ、10ppmのオクタン酸鉛 (I
1) を添加することにより本発明の方法によりE値を上
昇させた以外は例8と同様に合成を実施した。

温度分布

加熱帯域

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温度	190	210	210	190	190	180	180	190
(℃)								

加熱帯域

No.	9	10
温度	200	200
(℃)		

スクリーンの速度 (rpm)	290
トルクM (Nm)	197
E値	1200

[0117] 溶融物フィルターを使用しなくとも、ポリ
ウレタンは不均質ではなかった。メッシュ径42μmの
溶融物フィルターを使用した場合、異質物含有量は0。 ☆

☆ 3ppm未満と測定された。

[0118] 以下の機械特性を得た。

[0119]

ショアー硬度D、DIN53505:	61
引ひ張り強さ (MPa)、DIN53504:	58
破断点伸び (%)、DIN53504:	450
摩耗 (mm ³)、DIN53516:	40
引張強さ (N/cm)、DIN53515:	1469

[0120] UNI WAX (登録商標) 1760および 硬度を低下させるとして公知であるため、この例9にお
よびLOXIO L (登録商標) G15などの助剤は 50 いて得られた硬度が、同処方の上述の例におけるよりも

高いことは容易に説明がつく。

*ポリウレタン成形原料をバレルNo. 1に以下の比率で計量給送した。

【0121】例10 (実施例)

【0122】

例8に記載のスクリーを有する押出機Iを使用した。*

アジピン酸、1, 4-ブタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールより得られたポリエステロール (OH数: 56. 1mg KOH/g、酸価: 0. 38 mg KOH/g、水含有量: 0. 03%、導入温度: 95℃)、1000 g
1, 4-ブタンジオール (ポリエステロールと同じ導入温度)、95. 8 g
Stabaxol 1 (ポリエステロールと同じ導入温度)、17 g
ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート (ポリエステロールと同じ導入温度) 400 g

【0123】イソシアネート非含有成分 (成分A) を、予め触媒としてオクタン酸銅 (I) 50 ppmを添加してある、例8に対応するブレミックスとして添加した。成分Aおよびイソシアネートの各計量給送流を処理※

※量10 kg/時間とした。1時間あたり5. 4 kgのフタル酸ジブチルをピストン計量給送ポンプによりバレル部分No. 7に付加的に添加した。

温度分布

加熱帯域

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温度 (℃)	210	220	240	230	220	210	190	160

加熱帯域

No.	9	10
温度 (℃)	140	120

スクリーの速度 (rpm)	290
トルクM (Nm)	138
E値	840

【0124】このように得られたTPU粒子を射出成形し、室温で7日保存した後にこれを試料と成した。この透明試料を目視にて評価するために、以下の特性を測定★

★すると、優れた均質性を有することがわかった。

【0125】

ショアー硬度D、DIN53505:	62
引っ張り強さ (MPa)、DIN53504:	21. 6
破断点伸び (%)、DIN53504:	817
摩耗 (mm ³)、DIN53516:	230
引裂強さ (N/cm)、DIN53515:	34

例11 (実施例)

☆導入した。

例8に記載のスクリーを有する押出機Iを使用した。

【0126】

ポリウレタン成形原料を以下の比率でバレルNo. 2に☆

アジピン酸および1, 4-ブタンジオールより得られたポリエステロール (OH数: 44. 9mg KOH/g、酸価: 0. 34mg KOH/g、水含有量: 0. 04%、導入温度: 120℃)、1000 g
1, 4-ブタンジオール (ポリエステロールと同じ導入温度) 308. 7 g
Stabaxol 1 5. 0 g
Irganox 1010 6. 5 g
ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート (導入温度: 65℃) 960 g

【0127】イソシアネート非含有組成物 (組成物A) を、予め触媒としてオクタン酸銅 (I) 10 ppmを添加してあるブレミックスとして、例8と同様に給送した。ポリウレタン成形原料の計量給送流を処理量12 kg

g/時間とした。更にABSを基本とする共重合体、Tetralan 996S (BASF社製) を1時間あたり4 kgで重量調整した計量給送バランスによりバレル部分No. 1に導入した。

温度分布

29									30
加熱帯域									
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	
温度 (°C)	180	230	240	230	220	210	210	210	
加熱帯域									
No.	9	10							
温度 (°C)	210	220							

スクリーンの速度 (r/min)

290

トルクM (Nm)

150

E値

930

【0128】得られたTPU/ABSブレンドを射出成形し、室温で3日保存した後にこれを試料と成した。試料の白一貫がかった配色による良好なコントラストにも

かわならず、濃色の異質物は検出されなかった。特性を調べ、以下の結果を得た。

【0129】

ショアー硬度D、DIN53505:	68
引っ張り強さ (MPa)、DIN53504:	59.8
破断点伸び (%)、DIN53504:	415
摩耗 (mm ³)、DIN53516:	52
引裂強さ (N/cm)、DIN53515:	1382
DIN53453によるシャルピーノッチ付き衝撃強さ (kJ/m ²)	
-20°C	26
-25°C	18
-30°C	16
弾性のモジュラス (MPa)、DIN53457-z	290

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

序内整理番号

FI

技術表示箇所

// B29K 75:00

(72)発明者 リュディガー、クレチ
ドイツ国、49356、ディープホルツ、ギン
シュターシュトラッセ、1

(72)発明者 ウド、ロータームント
ドイツ国、01990、オルトラント、アム、
ハーク、5
(72)発明者 クラウス、テヒリッツ
ドイツ国、01920、ピッツシュハイム、シュ
ヴォスドルファー、シュトラッセ、8